

На правах рукописи



НАСЫМОВ Голибшо Тагдирович

**КИНЕТИКА АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СВИНЦА
ИЗ ГАЛЕНИТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КОНЦЕНТРАТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОНИ МАНСУР**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук**

Душанбе – 2019

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология неорганических материалов» Таджикского технического университета имени академика М. С. Осими

Научный руководитель: **Гайбуллаева Зумрат Хабибовна**
кандидат химических наук, доцент кафедры
«Технология химического производства»
Таджикского технического университета имени
академика М.С. Осими

Официальные оппоненты: **Рахимова Мубаширхон**
доктор химических наук, профессор кафедры
«Физическая и коллоидная химия» Таджикского
Государственного Национального университета

Бобоев Икромджон Рахмонович
кандидат технических наук, и.о. заведующего
кафедрой «Ресурсоэффективные и
энергосберегающие технологии»
Душанбинского филиала национального
исследовательского технологического
университета «МИСиС» в г. Душанбе

Ведущая организация: Государственное учреждение «Научно–
исследовательский институт промышленности»
Министерства промышленности и новых
технологий Республики Таджикистан

Защита состоится « **18** » **ноября 2019** года в **9 час. 00 мин.** на
заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии
имени В.И Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063,
Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте
Института химии имени В.И. Никитина АН Республики Таджикистан
www.chemistry.tj

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Усманова С.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. С приобретением независимости и развития экономической стабильности Таджикистана, где 93% территории занимают горы, встала необходимость развивать горнорудную промышленность и ориентироваться лишь на собственные источники сырья. На ряду с другими предприятиями горнорудной промышленности в Таджикистане функционируют несколько комбинатов по обогащению свинцовой руды месторождения Кони Мансур. Решение проблемы использования данного месторождения возможно с помощью создания научных основ по разработке эффективных и экологически чистых технологий, предусматривающие комплексное дифференцированное извлечение составляющих металлов из состава концентрата. Разведанные запасы месторождения составляют 15 млн. тонн руды, основными компонентами которого являются свинец и цинк, а попутными – серебро, кадмий, висмут, медь. Среднее геологическое содержание металлов в руде составляют свинец-2.1%, цинк-2.41%, серебро-32 г/т. Производительность рудника составляет 1.75 млн.тн руды в год. При нынешнем уровне мировых цен на свинец и цинк эксплуатация данного месторождения является перспективной.

Обычно для извлечения металла из концентрата используют пирометаллургические способы. Однако, концентрат месторождения Кони Мансур сложна по своей природе и содержит много примесных элементов, которые в свою очередь предъявляют ограничения к процессу выплавки. Поэтому этот концентрат является нежелательным сырьем для пирометаллургической обработки, по причине того, что содержание примесей выходит за пределы, переносимые плавильной печью. Следовательно, для извлечения свинца из данного концентрата более приемлем гидromеталлургический метод, позволяющий экспериментального определения оптимальных условий восстановления свинца из сложных флотационных сульфидных концентратов изменением параметров выщелачивания. Можно очертить широкую перспективу для разработки более эффективных и экологически выгодных технологий для извлечения свинца из концентрата. Разработка более эффективных технологий извлечения свинца из концентрата на основе широкого исследования кинетики выщелачивания, позволяющее определить комплексное влияние параметров процесса на скорость извлечения свинца является актуальной темой научной работы для разработки малоэнергоёмкой и безотходной технологии переработки галенитсодержащих концентратов.

Цель и задачи работы. Целью работы является исследование кинетики в широком диапазоне изменения параметров, определение механизма реакции и моделирования технологических процессов азотнокислого выщелачивания галенитсодержащего концентрата.

Задачами исследования являются:

- анализ современного состояния отечественного и зарубежного опыта по извлечению свинца;

- исследование кинетики азотнокислого выщелачивания галенит содержащего концентрата в широких пределах изменения концентрации кислоты, температуры и времени;

- определение механизма и областей протекания реакции выщелачивания концентратов;

- моделирование процесса азотнокислотного выщелачивания концентрата для оптимизации промышленных параметров его гидрометаллургической переработки;

- в исследованиях использованы концентраты месторождения Кони Мансур (Республика Таджикистан) именуемый в дальнейшем концентрат №1 (основной концентрат) и концентрат месторождения Баля (Республика Турция), концентрат №2, исследуемый для сравнения;

- рабочими параметрами приняты температура, концентрация кислоты, размеры частиц и продолжительность процесса выщелачивания концентрата. В качестве выщелачивателя выбран раствор азотной кислоты разной концентрации;

- измерение интенсивности и степени воздействия выбранных параметров с помощью применения Полного Факториального Дизайна (Full Factorial Design) с использованием статистического программного обеспечения MINITAB 15.0;

Научная новизна работы:

1. Изучена кинетика процессов выщелачивания свинца из полиметаллических концентратов месторождений Кони Мансур (Республика Таджикистан) и Баля (Республика Турция) в азотной кислоте (HNO_3) в зависимости от концентрации кислоты, температуры и продолжительности процесса.

2. Установлено, что процесс выщелачивания свинца из полиметаллических концентратов очень чувствителен к температуре, повышение которой всегда сопровождается увеличением степени выщелачивания свинца при всех концентрациях раствора азотной кислоты.

3. Установлено, что при температурах 45-65°C и концентрации кислоты 2.0- 3.0 М скорость реакции выщелачивания резко повышается. Для концентрата Кони Мансур оптимальными параметрами являются; температура 55°C и концентрация кислоты 3.0 М и время выщелачивания 70 минут. Для концентрата Баля оптимальными параметрами являются; температура 45°C и концентрация кислоты 2.0 М и время выщелачивания 50 минут.

4. Установлено, что процесс извлечения свинца из концентрата протекает по механизму сокращающегося ядра с поверхностно-химическим ограничением. При температурах 45-65°C и концентрации кислоты 0.5-3.0 М реакция извлечения свинца протекает в кинетической области с энергией активации 46.778 кДж/моль и при температурах 25-45°C скорость процесса

извлечения лимитируется внутридиффузионным торможением проникновения раствора кислоты в порах частицы концентрата с энергией активации 12.392 кДж/моль.

5. Установлено, что интенсивность и степень действия параметров на степень извлечения свинца из концентрата Кони Мансур, определенных моделированием с помощью применения полнофакториального дизайна (Full Factorial Design) с использованием статистического программного обеспечения MINITAB 15.0, составляют для: температуры—42.8%, концентрации кислоты—31.9% и времени—15.5%. Для концентрата месторождения Баля степень воздействия температуры составила 27.8%, концентрации кислоты—39.4% и времени—25.7%.

Практическая значимость работы:

1. Разработана селективная технология получения свинца из галенитсодержащих полиметаллических концентратов с оптимальными параметрами режима выщелачивания азотной кислотой;

2. Разработанная технология азотнокислого выщелачивания свинца из концентрата является, малоэнергоёмкой и легко осуществляемой в промышленности.

3. Разработан технологический регламент для проектирования производства по извлечению свинца из галенитсодержащих концентратов на основе статистического анализа параметров.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на

1. Межвузовской научно-практической конференции «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан» 14-15 Мая 2004 года, г. Душанбе, Таджикистан.

2. Республиканской конференции «Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработка полезных ископаемых. Экологические аспекты развития горно рудной промышленности», сентябрь 2005 года, Министерство промышленности РТ, г. Душанбе, Таджикистан.

3. Республиканской научно-практической конференции «Инновация-эффективный фактор связи науки с производством», 16-17 мая 2008 года, г. Душанбе, Таджикистан.

4. VII международной конференции «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине», 20-21 ноября 2014 года, г. Санкт Петербург, Россия.

5. XXII международной конференции и выставки горного дела Турции, 11-13 мая 2011, г. Анкара, Турция.

Публикации: по теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 7 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 10 материалов научных конференций.

Вклад автора выражается в анализе и систематизации литературных данных, выполнения экспериментов, анализе и обобщения результатов исследований, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы, включающего 122 наименований, изложена на 107 страницах текста компьютерного набора, включая 13 таблиц и 44 рисунков.

Сфера охвата исследования. Объем настоящей работы включает в себя следующее:

- Закупка галенитсодержащих концентратов;
- Измельчение и просеивание образцов на различные фракции размеров частиц;
- Химический анализ образцов с использованием рентгеновского флуоресцентного спектрометра (XRF) и энерго-дисперсионного рентгеновского спектрометра (EDX);
- Минералогический анализ концентратов с использованием рентгеновского диффрактометра (XRD);
- Микроструктурный анализ концентратов с использованием растрового электронного микроскопа (SEM);
- Гранулометрический анализ распределения размеров частиц с целью очертания последовательных шагов для определения механизма реакции и проверки других анализов;
- Кинетические исследования по выщелачиванию свинца из концентратов при различных параметрах изменения температуры, концентрации и времени;
- Применение статистических математических методов для определения интенсивности и степени воздействия каждого параметра на процесс выщелачивания свинца;

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель, задачи, научная и практическая значимость исследования, указаны структурные характеристики диссертации.

В первой главе приведены общие сведения о свинцовых месторождениях Кони Мансур (Республика Таджикистан) и рассмотрены способы извлечения свинца.

Во второй главе определены методы исследования и приготовление образцов для проведения химических, минералогических и микроструктурных анализов. Отобраны устройства и оборудования и проведены характеристика концентратов.

В третьей главе изучена кинетика процессов выщелачивания свинца, воздействие температуры на кинетику и степень выщелачивания свинца. Определены влияние концентрации кислоты на скорость выщелачивания и изучена характеристика состава твердого остатка Кони Мансурского концентрата после выщелачивания.

В четвертой главе проведен статистический анализ параметров экспериментов по выщелачиванию свинца и проведен экспериментальный дизайн с применением линейной регрессии над данными.

Диссертационная работа завершается выводами и списком литературы.

ПЕРВАЯ ГЛАВА. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ СВИНЦОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОНИ МАНСУР. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СВИНЦА.

Месторождение Кони Мансур расположено в Аштском районе Согдийской области Республики Таджикистан в 1600 м над уровнем моря. Месторождения расположены на южном склоне Западной части Кураминского хребта. Рельеф района предгорный и довольно сложный. На базе переработки галенитсодержащих полиметаллических руд цветных металлов месторождения Кони Мансур в 1967 году создан Адрасманский горно-обогатительный комбинат (ГОК) и в 2017 году введен в эксплуатацию Таджикско-Китайский горнодобывающий комбинат, специализирующиеся на добыче и переработке свинцовой руды с получением свинцово-серебряного концентрата. Расположение данного месторождения приведены на карте республики Таджикистан (рис. 1.1).

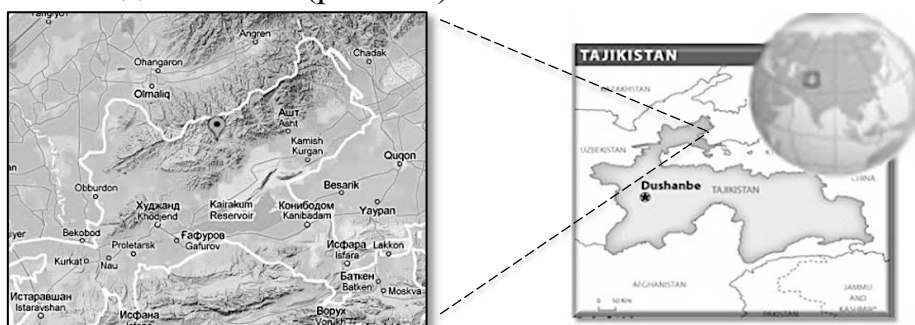
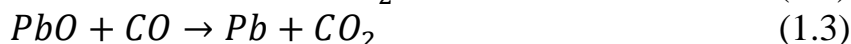
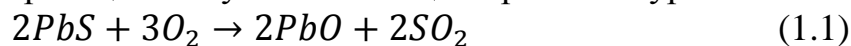


Рис 1.1. Карта расположения галенитсодержащей руды месторождения Кони Мансур.

Промышленно свинец производится пирометаллургическим способом из концентратов с высоким содержанием в процессе плавки в доменной печи. Доменная печь, которая является непрерывным противоточным реактором претерпела существенные структурные и технологические изменения за последнее столетие.

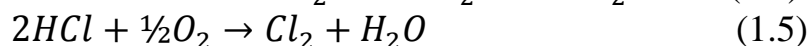
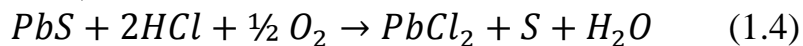
Основные реакции получения свинца пирометаллургическим способом:



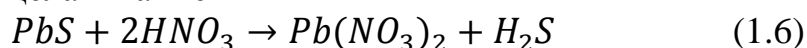
В гидрометаллургических процессах извлечение металлов из руд, концентратов, производственных полупродуктов и их отходов производится путем их обработки водными растворами химических реагентов с последующим выделением из раствора металла или его химического соединения. Их применение обеспечивает избирательное извлечение металлов из бедных и труднообогатимых руд с минимальными затратами

реагентов в простой аппаратуре при низких температурах (извлечение золота в цианистые растворы, урана в сернокислые и содовые, меди в сернокислые растворы). Замена гидрометаллургическими более традиционных пирометаллургических процессов резко сокращает загрязнение атмосферы вредными выбросами. Известными способами гидрометаллургии являются:

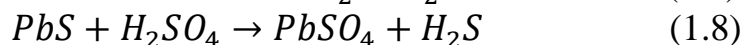
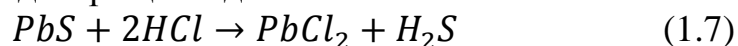
хлоридное выщелачивание:



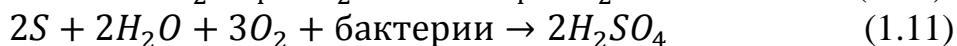
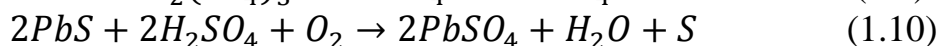
азотное выщелачивание



Другие кислоты, которые весьма эффективно реагируют с галенитом являются соляная и серная кислоты, которые также производят малорастворимые соли хлорида (уравнение 1.7) и практически нерастворимую сульфат (уравнение 1.8), соответственно с выделением газообразного H_2S . Протеканию данных реакций мешают формирование солей, которые предотвращают дальнейшее окисление галенита:



Для повышения и улучшения производительности и эффективности процесса выщелачивания проведены много различных исследований. Некоторые из них включают в себя выбор альтернативных анионных частей, механической активации исходного сырья и использование методов биовыщелачивания, обеспечивая непрерывную и эффективную процедуру. Следующие уравнения могут служить хорошим примером таких исследований с участием культур бактерий для восстановления окислительной среды, тем самым обеспечивая циклический и безотходный процесс:



ВТОРАЯ ГЛАВА. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

При проведении экспериментов для снижения диффузионного торможения реакции выщелачивания концентрата и учитывая тот факт, что скорость реакции обратно пропорциональна размеру частиц образцов в целом, в исследованиях были использованы фракции с размером частиц менее 63 мкм. Минералогический анализ образцов концентратов был проведен с использованием рентгенного диффрактометра. Рентгенный диффрактометр Rigaku со значениями $CuK\alpha$ (40 кВ, 30 мА) был использован в качестве источника рентгеновских лучей для исследования минералогического состава галенитсодержащих концентратов. Проводилось непрерывное сканирование в угловом диапазоне $\sin 2\theta$, от 15° до 75° с шаговым углом 0.02° и продолжительностью 2 секунд на каждом шаге.

Микроструктурный анализ образцов концентрата проводился с целью оценки точечных и зональных исследований. Для этой цели был использован сканирующий электронный микроскоп Supra, оснащенный энергодисперсионным спектроскопом (EDS) для выполнения исследований. Для улучшения проводимости образцов их поперечные сечения были покрыты тонким слоем золотой пленки с помощью устройства для нанесения покрытия распылением. Проводились анализы различных зон для оценки элементарной композиции и точечные анализы для определения фаз, существующих в обоих образцах. Так как, азотная кислота является хорошим окислителем для сульфидных минералов, она была выбрана для выщелачивания свинца. Первоначальная концентрация азотной кислоты составляла 63% ($\rho = 1.3818$ г/мл). Путем разбавления исходного раствора концентрированной кислоты были приготовлены рабочие растворы с объемами в 500 мл для каждой заданной концентрации. Соотношения разбавления исходной концентрированной кислоты до нужных концентраций приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Данные для разбавления исходной концентрированной кислоты до заданных концентраций для 500 мл рабочего раствора.

Конечная концентрация, (C, моль/л)	Объем исходного раствора, (V, мл)	Количество кислоты, (n, моль)	Масса кислоты, (m, г)
0.5	18,16	0.25	15.75
1.0	36.23	0.50	31.50
1.5	54.35	0.75	47.25
2.0	72.46	1.00	63.00
3.0	108.69	1.50	94.50

Для проведения исследования были использованы следующие устройства и оборудования: кольцевидная мельница (Unal 250 CC), набор сит, грохот (Retsch AS 200), электронные весы (Ohaus AV 264C), анализатор размеров частиц (Malvern Mastersizer 2000), вытяжной шкаф, нагреватель с магнитной мешалкой и термостатом (Daihan MSH- 20 D), механическая мешалка (Heidolph RZR 2021), диффрактометр для рентгенового флуоресцентного анализа (Rigaku-ZSX Primus), рентгеновый диффрактометр (Rigaku Rint RAD 2000), распылитель агара, растровый электронный микроскоп (SEM, ZEISS Supra 50 VP) с энергодисперсионным рентгеновским спектроскопом (EDX, LINK ISIS 300), пламенно-атомный абсорбционный спектрометр (Spectr AA), сушильный шкаф (Ecocell 325).

Были определены гранулометрический состав, химический состав, минералогический состав исследуемых галенитсодержащих концентратов. В табл. 2.2 приведен химический состав концентратов.

Таблица 2.2. Химический состав галенитсодержащих концентратов месторождения Кони Мансур.

Элемент	Pb	S	Zn	Fe	Cu	Si	Al	K	Ca
% масс.	46.569	21.886	4.016	20.693	2.037	3.887	1.297	0.907	-

Концентраты месторождения Кони Мансур обладают проявленной крупно гранулированной структурой (рис 2.1) и распределение их размеров частиц приведены на рис 2.2.

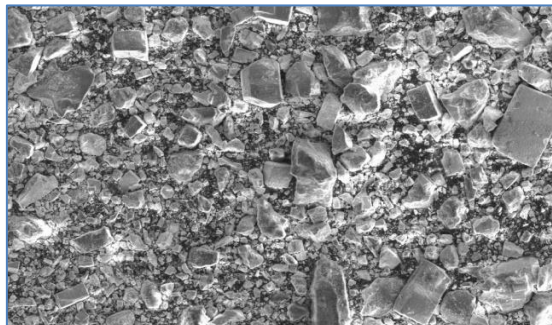


Рис. 2.1. Изображение электронного микроскопа частиц галенитсодержащих концентратов месторождения Кони Мансур (Республика Таджикистан).

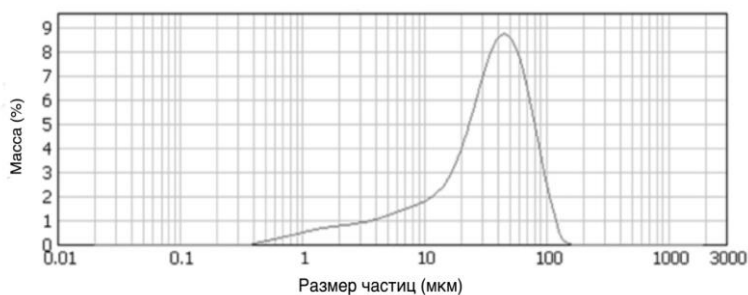


Рис. 2.2. Распределение размеров частиц галенитсодержащих концентратов месторождения Кони Мансур (Республика Таджикистан).

Рентгенофазовые анализы показывают, что концентрат состоит из галенита (PbS-JCPDS NO: 00-005-0592), сфалерита (ZnS-JCPDS NO: 00-005-0566), пирита (FeS₂-JCPDS NO: 00-042-1340), халькопирита (CuFeS₂-JCPDS NO: 00-037-0471), англезита (PbSO₄-JCPDS NO: 00-036-1461) и кварца (SiO₂-JCPDS NO: 00-046-1045) в качестве основных фаз (рис. 2.3) определены из-за перекрывающихся основных пиков и сложной природы концентратов.

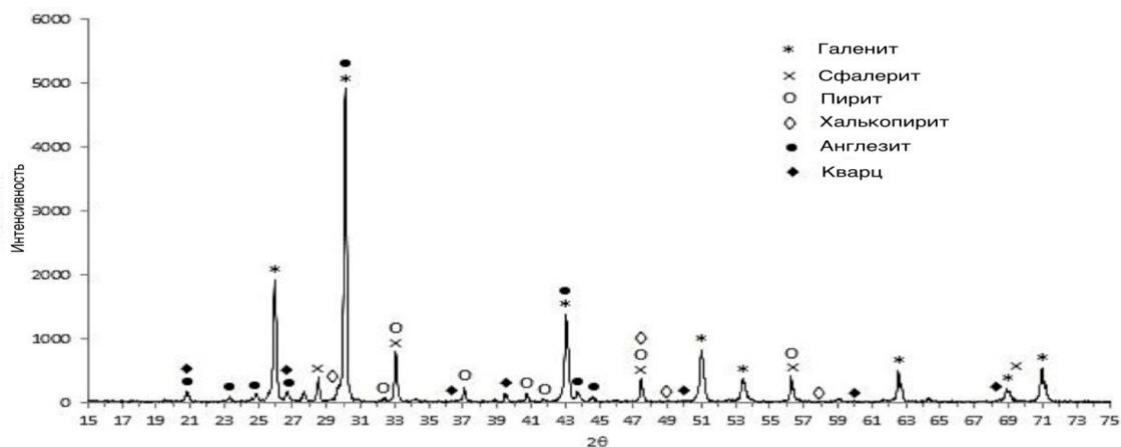


Рис. 2.3. График рентгенофазового анализа галенитсодержащего концентрата.

ТРЕТЬЯ ГЛАВА. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЛЕНИТСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ.

3.1. Воздействие температуры на степень выщелачивания.

Кинетические исследования включают определение влияния таких факторов как, температура, концентрация и продолжительность выщелачивания на степень извлечения свинца из галенит содержащего концентрата. На основе кинетических зависимостей предложено уравнение кинетики процесса выщелачивания свинцового концентрата и определены значения энергии активации реакции выщелачивания концентратов. Описан предполагаемый механизм реакции выщелачивания концентратов.

Определение влияния температуры на степень выщелачивания концентрата имеет чрезвычайно важную роль, поскольку для большинства процессов скорость реакции сильно зависит от температуры, и это один из основных параметров с существенным степенем влияния на эффективность восстановления свинца. Следовательно, были проведены последовательные измерения при нескольких значениях концентрации кислоты в растворе (0.5 М, 1.0 М, 1.5 М, 2.0 М и 3.0 М) для каждого заданного значения температуры (25 °С, 35 °С, 45 °С, 55 °С и 65 °С) для концентратов. Испытания по выщелачиванию галенитного концентрата Кони Мансур, проведенные в 0,5 М растворах азотной кислоты при разных температурах (рис 3.1.1) показывают, что с ростом температуры степень перехода свинца в раствор также увеличивается. Особенно при температурах от 35 °С до 55 °С можно наблюдать явное ускорение скорости процесса. Кроме того, процесс не подвергается существенному влиянию при более низких температурах (25 °С) и начинает замедляться при более высокой температуре в 65 °С после достижения около 50% перехода свинца в растворимую форму. Зависимость, приведенная на рис. 3.1.2 описывает изменение влияния температуры на степень извлечения свинца при концентрации кислоты в 1,0 М.

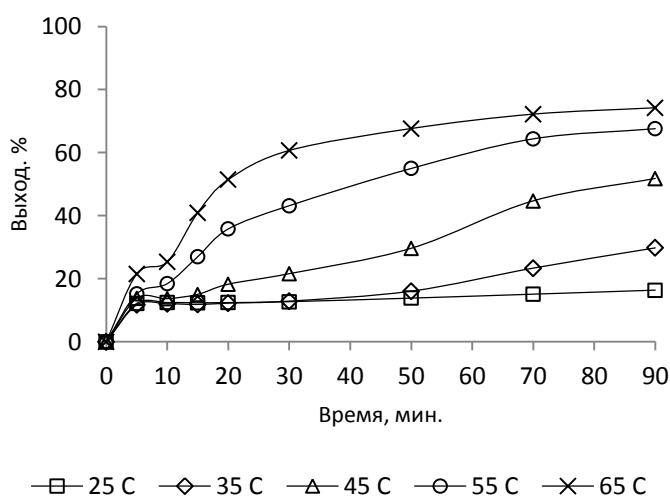


Рис. 3.1.1. Зависимость степени извлечения свинца от температуры и времени при концентрации кислоты 0.5 М.

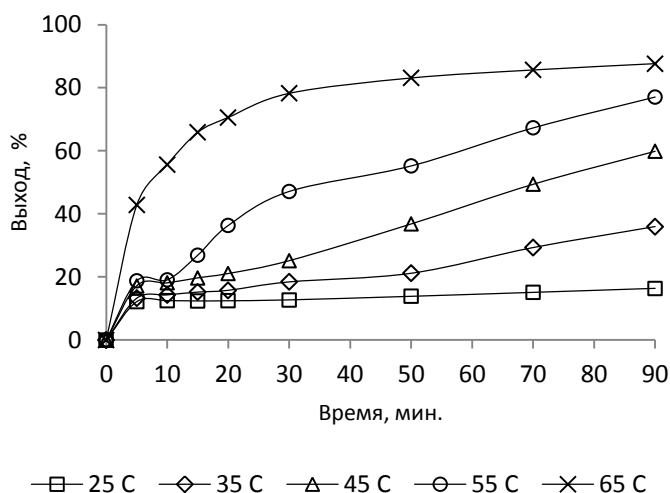


Рис. 3.1.2. Зависимость степени извлечения свинца от температуры и времени при концентрации кислоты 1.0 М.

Обобщённые результаты степени извлечения свинца при продолжительности процесса выщелачивания 90 минут для разных концентраций кислоты показаны на зависимостях, приведённых на рис. 3.1.3. для Кони Мансурского концентрата. Из этих зависимостей видно, что процесс очень чувствителен к температуре и повышение температуры всегда сопровождается увеличением степени восстановления свинца для всех концентраций раствора кислоты. Реакция приближается к полному прохождению при 45 °C для 3,0 М и при 55 °C для 2,0 М концентрации кислоты, которые могут быть расценены как оптимальные условия для процесса выщелачивания свинца из Кони Мансурского концентрата. При 65 °C повышение концентрации кислоты выше 1.5 М не приводит к ощутимым результатам. В среднем, чтобы получить более высокие показатели выхода свинца из концентрата Кони Мансур, надо выдерживать режим процесса выщелачивания со следующими параметрами: концентрация кислоты 1.5 - 2.0 М, температура процесса 55 - 65 °C, время обработки концентрата кислотой 70 - 90 минут.

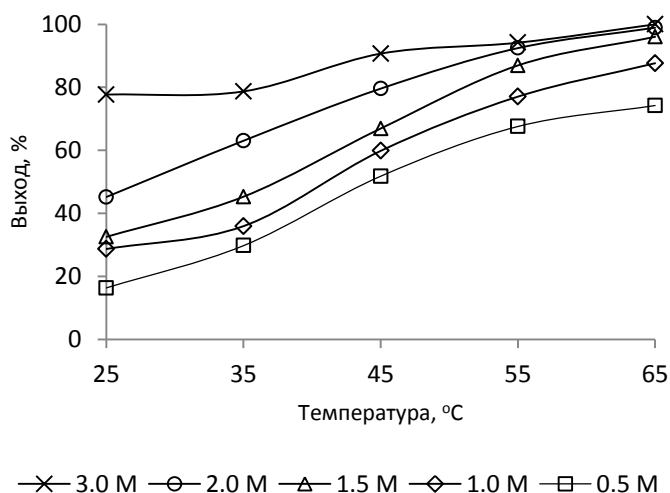


Рис. 3.1.3. Влияние температуры на выход свинца при разных концентрациях кислоты.

3.2. Влияние концентрации кислоты на степень выщелачивания.

Результаты, полученные из различных экспериментов, показывают значительное влияние концентрации раствора кислоты на степень выхода свинца. Ниже приведены экспериментальные зависимости выхода свинца от времени при постоянных значениях температуры 25 °С, 35 °С, 45 °С, 55 °С и 65 °С и разных концентрациях кислоты. Динамика реакции при концентрации 1.5 М аналогична зависимостям с более высокими концентрациями (2.0 М и 3.0 М), которые могут быть описаны как резкое ускорение на начальных интервалах времени и последовательное замедление после достижения около 75 - 80 % степени выхода свинца. Испытания при низких концентрациях кислоты (0.5 М и 1.0 М) демонстрируют плавное постоянное ускорение, которое достигает значительной степени экстракции в конце эксперимента. Зависимость процесса выщелачивания концентрата при 65 °С, приведенная на рис. 3.2.1. показывает, что динамика выщелачивания при высоких концентрациях сохраняет такую же структуру, как в предыдущем случае с небольшим увеличением степени извлечения свинца. Динамика процессов при более низких концентрациях (0,5 М и 1,0 М) тоже следуют структуре поведения процессов при высоких концентрациях, несмотря на незначительные степени извлечения.

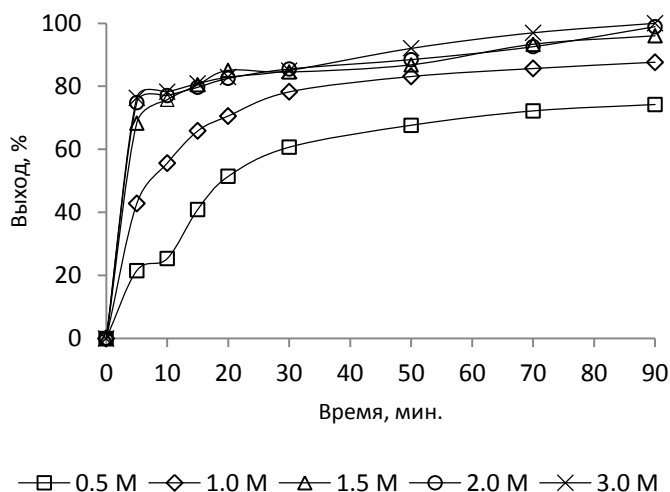
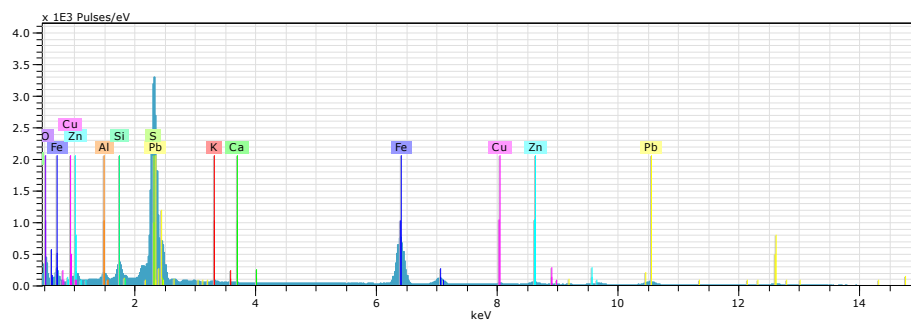


Рис. 3.2.1. Зависимость степени извлечения свинца от концентрации кислоты и времени для галенитсодержащих концентратов месторождения Кони Мансур при 65 °С.

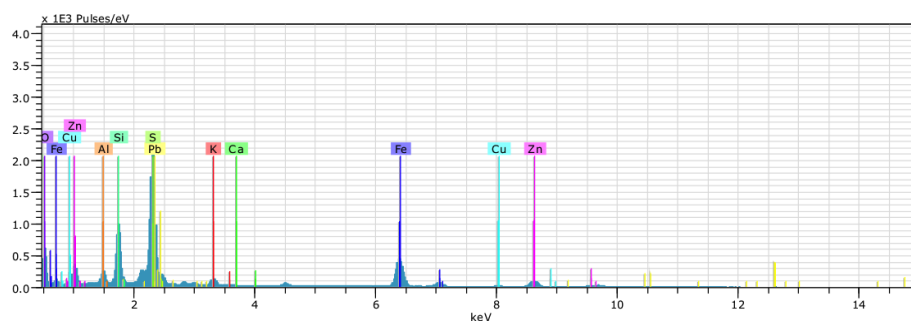
3.3. Характеристика состава твердого остатка

После каждой процедуры кислотного выщелачивания концентратов выполнялась фильтрация раствора и твердые остатки концентрата анализировались с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра ЭРС (EDX), растрового электронного микроскопа РЭМ (SEM) и рентгеновского диффрактометра РД (XRD). Согласно результатам анализов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии ЭРС (EDX) твердых остатков было установлено, что параметры выщелачивания (температура и концентрация) имели значительное влияние на химический состав

концентрата. При низкой температуре и концентрации, свинец был обнаружен в твердом остатке, в то время как при высокой температуре и больших концентрациях кислоты не было найдено никаких следов свинца. Результаты ЭРС (EDX), представляющие эти условия, приведены на рис. 3.3.1.



(а)



(б)

Рис. 3.3.1. Рентгенограммы твердого остатка после выщелачивания при а) 0.5 М и 25 °С, б) 3.0 М и 65 °С.

Как видно из результатов анализа микроструктуры, выполненных для всех твердых остатков после выщелачивания, морфология частиц существенно не меняется. В качестве примера изображение РЭМ (SEM) для образца твердого остатка процесса выщелачивания, проведенного при 3.0 М и 65 °С, показан на рис. 3.3.2.

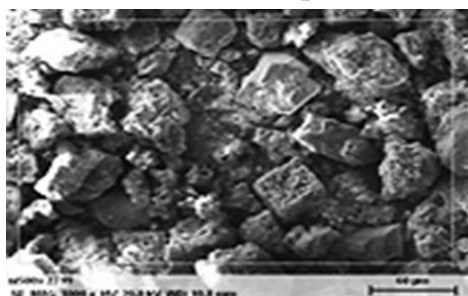


Рис. 3.3.2. Изображение РЭМ (SEM) концентрата после выщелачивания при 3.0 М и 65 °С

Результаты минералогического анализа твердых остатков подтверждают результаты, полученные с помощью анализа ЭРС (EDX). Полученные графики РД (XRD) показывают, что с ростом концентрации и температуры минералогические фазы претерпевают превращения (рис. 3.3.3).

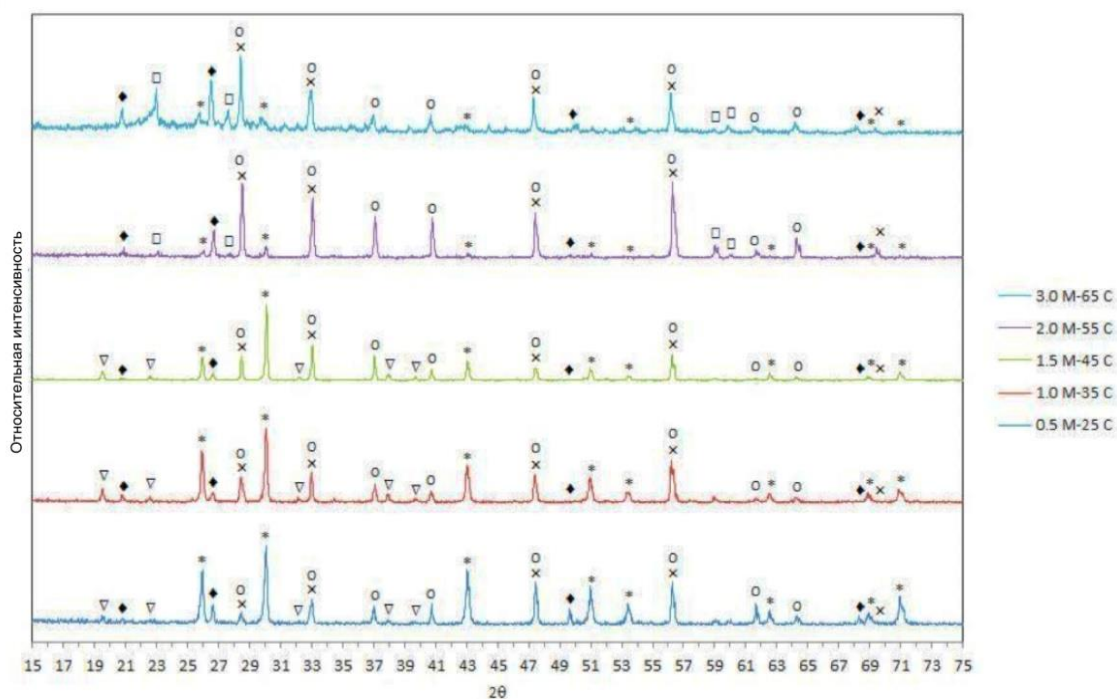


Рис. 3.3.3. Графики РД (XRD) Кони Мансурского концентрата при разных условиях процесса выщелачивания.

3.4. Механизм реакции и уравнение кинетики азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата.

Для выяснения механизма реакции, протекающей в экспериментах по выщелачиванию концентратов, были выполнены исследования по определению кинетики растворения галенитных концентратов в азотной кислоте. Анализы распределения размеров частиц были получены с помощью Лазерно-диффракционного анализатора размеров частиц. Превращение галенита в нитрат свинца после процессов выщелачивания было доказано результатами рентгенофазового анализа. Галенитсодержащие концентраты, используемые в данном исследовании, состоят из частиц с различными формами и размерами. Их форму можно считать сферической формы, поскольку более 75% этих частиц имеют размер меньше 53 мкм. Каждая частица имеет собственное число преобразования X_B (R_i). Хотя это значение не может быть вычислено по отдельности для каждой частицы, можно измерить среднее значение превращения твердых тел X_B .

Поэтому, для описания механизма реакции выщелачивания целесообразно проверить модель сокращающегося ядра для сферических частиц с неизменным размером. Этот вывод подтверждается тем, что распределение размеров частиц галенитных концентратов до и после выщелачивания остаются неизменным на 75% (рис. 3.4.1).

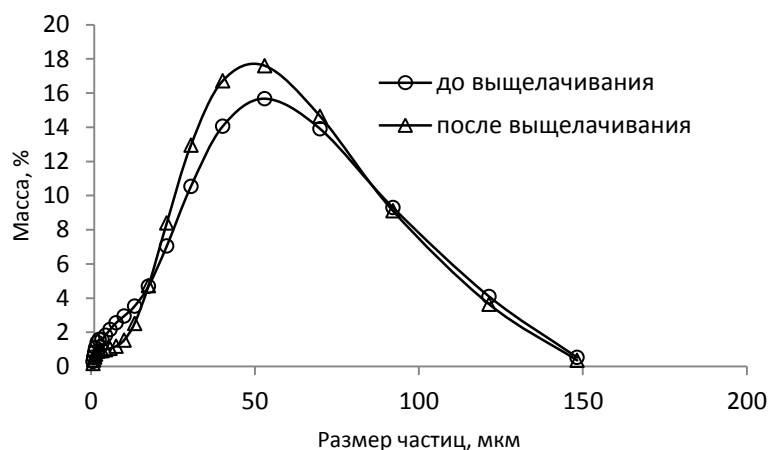
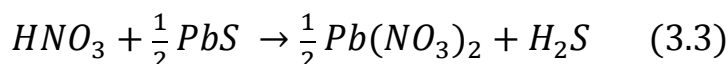


Рис. 3.4.1. Распределение размеров частиц галенитсодержащего концентрата до и после выщелачивания.

Реакцию между сульфидом свинца и азотной кислотой можно показать следующим образом:



Выражение скорости растворения свинца в кислоте основана, на модели сокращающегося ядра для сферических частиц с неизменным размером и контролируемой химической реакцией задается следующим образом:

$$-r_B'' = -\frac{1}{S} \frac{dN}{dt} = bk_S C_A^n \quad (3.4)$$

где, r_B - скорость реакции; S - площадь поверхности частиц, m^2 ; N - количество реагента в твердой фазе, моль; t - время превращения, с; b - стехиометрический коэффициент реагента; k_S - константа скорости реакции; C_A - концентрация реагента, мол/л; n - порядок реакции.

На рис. 3.4.2 дана зависимость $\ln C_A$ от $\ln \tau$, а на рис. 3.4.3 построена зависимость константы скорости реакции от обратной температуры по уравнению Аррениуса. Из данной зависимости определены значения энергии активации реакции.

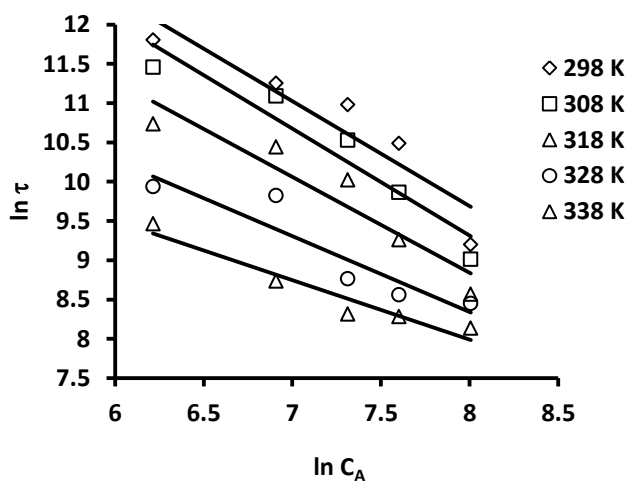


Рис. 3.4.2. Зависимость $\ln C_A$ от $\ln \tau$ при 298, 308, 318, 328 и 338 К для галенитсодержащего концентрата.

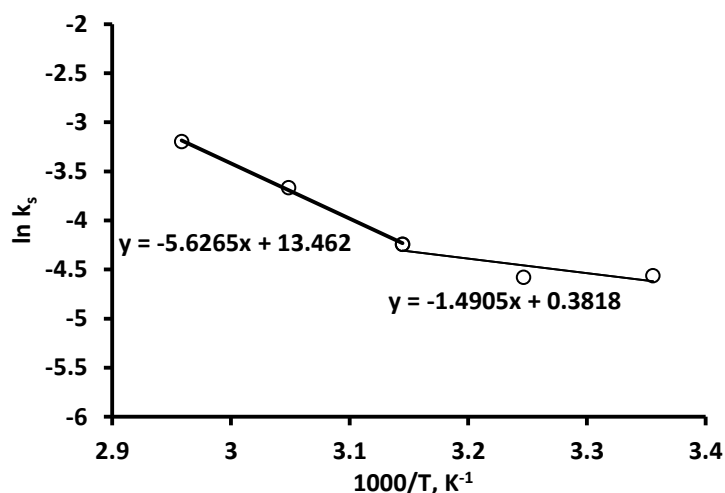


Рис. 3.4.3. Зависимость константы скорости реакции от температуры для галенитсодержащего концентрата.

$$E = 12.392 \text{ кДж/моль}$$

$$E = 46.778 \text{ кДж/моль}$$

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА. СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ

4.1. Результаты и обсуждение экспериментов выщелачивания

Этот раздел включает в себя анализ влияния основных факторов выщелачивания, таких как температура, концентрация и время на эффективность выхода металлического свинца на основе данных, полученных в ходе испытаний. Приведены графические представления изменений влияния параметров в интервалах времени. Для исследования основных факторов и их взаимодействия для галенитсодержащих концентратов, поставляемых из месторождения Кони Мансур (республика Таджикистан) использовался полнофакториальный дизайн общего порядка $5^2 8^1$. В данном экспериментальном дизайне участвуют две переменные с пятью уровнями и одна переменная с восьмью уровнями. Таким образом, общее число экспериментов составляет 200 испытаний с двумя повторами для каждого образца галенитсодержащего концентрата. Основные параметры и комбинации взаимодействий между факторами представлены в таблице 4.1. Также их уровни и соответствующие коды приведены в таблице 4.2. Анализ параметров и взаимодействий проводился с помощью таблицы ANOVA для всех значений.

Таблица 4.1. Основные факторы и их взаимодействия

Основные факторы	Двухфакторные взаимодействия	Трехфакторные взаимодействия
Температура	Температура x Концентрация	Температура x Концентрация x Время
Концентрация	Температура x Время	
Время	Концентрация x Время	

Таблица 4.2. Факторы и их уровни с соответствующими кодами

Факторы	Коды	Уровни							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Температура, °С	x ₁	25	35	45	55	65	-	-	-
Концентрация, М	x ₂	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	-	-	-
Время, мин.	x ₃	5	10	15	20	30	50	70	90

4.2. Формирование экспериментального дизайна

Таблица ANOVA используется для проверки равенства нескольких средних значений. Источник вариаций обозначает факторы и их взаимодействия. Где: *DF* определяет степень свободы, *Seq SS* означает сумму квадратов и *MS* означает среднее квадратов (*Adj SS* и *Adj MS* обозначают откорректированные значения *SS* и *MS*, соответственно). Распределение *F* используется для вывода заключения о различиях между дисперсиями факторов. Таким образом, эффективность или неэффективность фактора может быть определена с помощью значений *F* в таблице ANOVA. Значение *p* представляет собой вероятность значений, которая представляет тестовую статистику и является очень полезной для принятия решений. Ошибка включает в себя неэффективные параметры и их взаимодействия. Таблица ANOVA охватывающая значимые эффективные основные факторы и их взаимодействия для выхода *Pb* из галенитсодержащих концентратов приведена в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Таблица ANOVA значений выхода *Pb* для эффективных факторов галенитсодержащих концентратов месторождения Кони Мансур

Источник	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Темп.	4	127429,5	127429,5	31857,4	4563,27	0,000
Конц.	4	95075,4	95075,4	23768,9	3404,66	0,000
Время	7	46301,3	46301,3	6614,5	947,46	0,000
Темп.х Конц.	16	12933,8	12933,8	808,4	115,79	0,000
Темп.х Время	28	4144,3	4144,3	148,0	21,20	0,000
Конц.х Время	28	617,3	617,3	22,0	3,16	0,000
Темп.хКонц.х Время	112	10022,8	10022,8	89,5	12,82	0,000
Ошибка	200	1396,3	1396,3	7,0		
Общее	399	297920,6				

Результаты, полученные в этой таблице показывают, что в дополнение к основным факторам их взаимодействия (температура x концентрация, температура x время, концентрация x время и температура x концентрация x время) тоже были эффективны в пределе 95% интервала уверенности. Тем не менее, эффективность взаимодействия факторов на процесс, остаются в ограниченном диапазоне и не являются большим по величине, как эффективность основных факторов. Это наглядно показано на диаграмме, изображающей эффективность основных факторов и взаимодействий между ними на рис. 4.1.

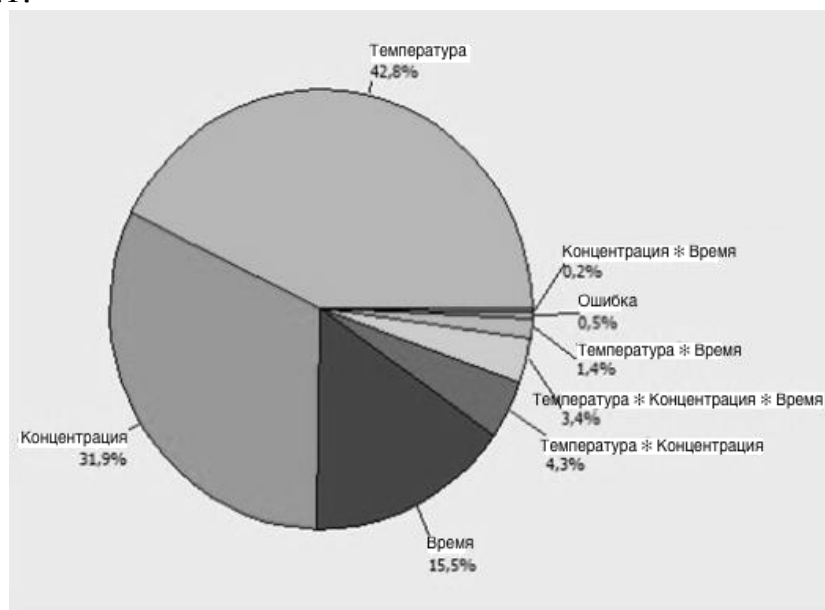


Рис. 4.1. Круговая диаграмма значений выхода Pb из галенитсодержащего концентрата месторождения Кони Мансур.

Как видно из круговой диаграммы, самыми эффективными факторами, влияющими на значение выхода Pb являются три фактора, такие как температура, концентрация и время в порядке убывания (42,8 %, 31,9 % и 15,5 % соответственно). Значение ошибки составляет 0,5 %, что подтверждает правильность анализа. На основе этих данных был проведен регрессионный анализ, который дает уравнение регрессии представляющий собой процесс на 90,4% в пределе 95% интервала уверенности. Полученное уравнение выглядит следующим образом (уравнение 4.1):

$$\text{Выход } Pb = -33,9 + 0,877 x_1 + 12,5 x_2 - 0,378 x_3 + 0,146 x_1 \cdot x_2 + 0,0177 x_1 \cdot x_3 + 0,359 x_2 \cdot x_3 - 0,00873 x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (4.1)$$

где x_1, x_2 и x_3 являются температурой ($^{\circ}C$), концентрацией (M) и временем (мин.) соответственно.

На рис. 4.2 приведены графики основных факторов, которые показывают эффективность каждого фактора. Взаимные взаимодействия между факторами приведены на рис. 4.3, показывающие зависимость каждого фактора по отношению к другим факторам. Все факторы имеют

почти линейный эффект на процесс выщелачивания с относительно близкими интенсивностями. Но, могут наблюдаться некоторые незначительные отклонения, которые определяют оптимальную точку эффекта данного фактора в конкретном интервале.

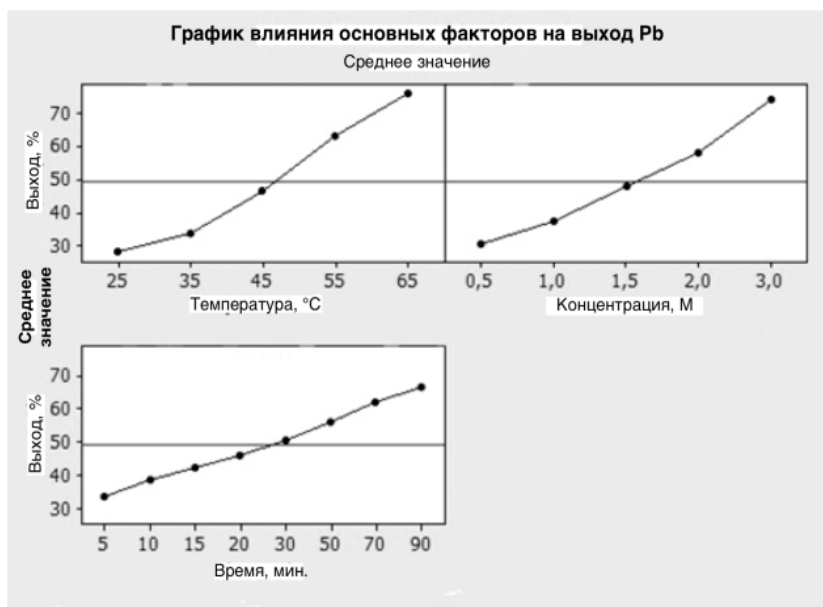


Рис. 4.2. Влияние основных факторов на выход Рb для галенитсодержащих концентратов месторождения Кони Мансур.

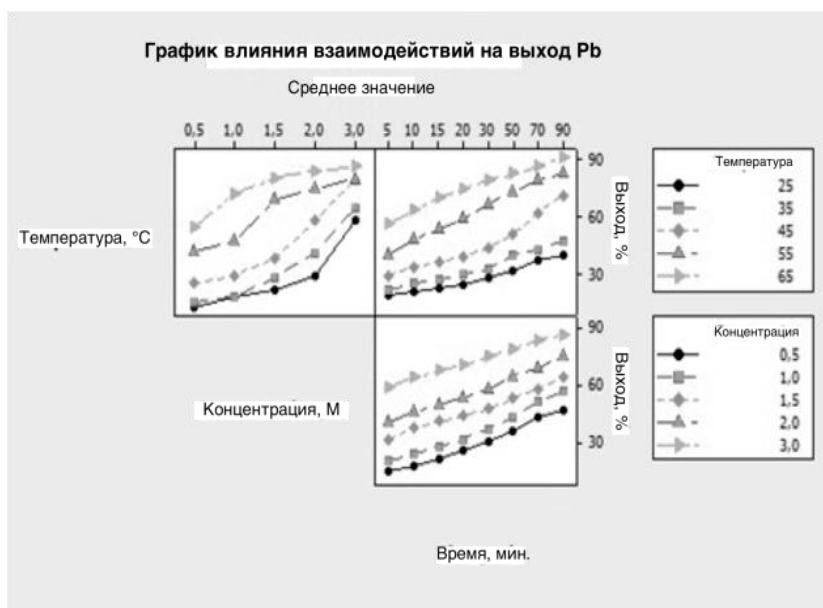


Рис. 4.3. Влияние взаимодействий факторов на выход Рb для галенитсодержащих концентратов месторождения Кони Мансур (республика Таджикистан).

ВЫВОДЫ

1. На основании существующего полиметаллического концентрата месторождения Кони Мансур (Республика Таджикистан) экспериментально определены оптимальные условия восстановления свинца из сложных флотационных сульфидных концентратов путем изменения параметров выщелачивания.

2. Изучены кинетические характеристики процессов выщелачивания свинца из галенитсодержащих концентратов месторождений Кони Мансур (Республика Таджикистан) в азотной кислоте (HNO_3) в зависимости от концентрации раствора, температуры и продолжительности процесса. Установлено, что энергия активации реакции извлечения свинца из концентрата месторождения Кони Мансур составляет 46.77 кДж/моль и 36,23 кДж/моль для концентрата из Баля. При концентрации кислоты 2.0-3.0 М и температурах 45-65°C процесс выщелачивания свинца протекает в кинетической области по механизму сокращающегося ядра.

3. Раскрыт механизм процессов, происходящих при выщелачивании полиметаллических концентратов с целью получения свинца. Определено, что процесс выщелачивания свинца из полиметаллических концентратов очень чувствителен к температуре и повышение температуры всегда сопровождается увеличением степени выщелачивания свинца для всех концентраций раствора азотной кислоты. Реакция приближается к полному прохождению для концентрата месторождения Кони Мансур при температуре 55°C, концентрации кислоты 3.0 М и времени выщелачивания 70 минут; для концентрата месторождения Баля при температуре 45°C и концентрации кислоты 2.0 М, оптимальная продолжительность процесса выщелачивания составляет 50 минут.

4. Установлено, что интенсивность и степень действия выбранных параметров определенных с помощью применения полного факториального дизайна (Full Factorial Design) с использованием статистического программного обеспечения MINITAB 15.0 составляют для концентрата месторождения Кони Мансур: температура- 42.8 %, концентрация- 31.9 % и время- 15.5 %, а для концентрата месторождения Баля: температура- 27.9 %, концентрация- 39.4 % и время- 25.7%.

5. На основании изучения фазовых превращений материалов в процессе выщелачивания концентратов в окислительной и восстановительной атмосферах показано, что в распределения размеров частиц менее 20 мкм наблюдается существенное сокращение, что связано с существованием фаз окисленных сульфидов, как англезит и церуссит.

Основные положения диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Гайбуллаева, З.Х. О выщелачивании галенитсодержащих концентратов / З.Х. Гайбуллаева, **Г.Т. Насымов**, Р.Г. Шукуров, М.М. Саидов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета имени Г.И. Носова – 2004. – №2 (6) – С. 66-69.
2. Гайбуллаева, З.Х. Изучение растворимости хлористого свинца в растворах хлористых солей щелочных металлов / З.Х. Гайбуллаева, М.М. Саидов З.С. Усмонова, **Г.Т. Насымов**, Р.Г. Шукуров, // Материалы международной научно-практической конференции «Достижения в области металлургии и машиностроения республики Таджикистан» - Душанбе, 2004. – С.57-60.
3. Гайбуллаева, З.Х. Кинетика процесса получения хлорида свинца из PbS хлористым натрием / З.Х. Гайбуллаева, М.М. Саидов, **Г.Т. Насымов**, Р.Г. Шукуров, З.С. Усмонова // Доклады АН Республики Таджикистан – 2004. – ТXLVII. №1-2 - С. 47-51.
4. Гайбуллаева, З.Х. Изучение растворимости хлористого свинца в растворах хлористых солей щелочных металлов / З.Х. Гайбуллаева, М.М. Саидов, З.С. Усмонова, **Г.Т. Насымов**, Р.Г. Шукуров // Международная научно-практическая конференция «Достижения в области металлургии и машиностроения РТ» - 2004. - С. 57-60.
5. Гайбуллаева, З.Х. Гидрометаллургическая переработка тяжелых металлов из концентратов АГОК / З.Х. Гайбуллаева, **Г.Т. Насымов** // Республиканская конференция «Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработка полезных ископаемых. Экологические аспекты развития горно-рудной промышленности», Министерство промышленности РТ – Душанбе, 2005.
6. Gaibullaeva, Z.H. The research of polystage heterogeneous oxidation reaction of galenit containing concentrates / Z.H. Gaibullaeva, M.M. Saidov, **G.T. Nasymov**, V.M. Mirzoev // 9th International symposium on advanced materials. – Islamabad, 19–22 September 2005.
7. Гайбуллаева, З.Х. Экспериментальная установка для сушки, прокалывания, обжига сульфидного сырья / З.Х. Гайбуллаева, С. Бобоев, **Г.Т. Насымов** // Материалы республиканской научно практической конференции «Инновация эффективный фактор связи науки с производством» – Душанбе, 16-17 Мая 2008.
8. Гайбуллаева З.Х. Изучение скорости растворения сульфидов свинца и цинка в солянокислых растворах / З.Х. Гайбуллаева, **Г.Т. Насымов**, С.Р. Бобоев // Материалы республиканской научно-практической конференция «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» – Душанбе, 2009. – С. 194-195.
9. Ay, N. Investigation of lead extraction process from galena concentrates by full factorial design / N. Ay, **G. Nasymov** // 22nd International Mining Congress

- and Exhibition of Turkey (IMCET 2011) – Ankara, 11–13 May 2011. P. 219-227.
10. Гайбуллаева, З.Х. Извлечение ценных компонентов из отходов производства / З.Х. Гайбуллаева, **Г.Т. Насымов** // Физиология и медицина. Исследования, образование, высокие технологии. Сборник статей VII международной научно-практической конференции – Санкт-Петербург, 20-21 ноября 2014. – С. 127-134.
 11. Гайбуллаева, З.Х. Изучение физико-химических свойств малоэнергоемкого способа выщелачивания сульфидов свинца и цинка / З.Х. Гайбуллаева, **Г.Т. Насымов** // Вестник Таджикского национального Университета – 2014. – 1/1(126) – С. 130-137.
 12. Гайбуллаева, З.Х. Изучение кинетики выщелачивания свинца из концентратов месторождения Кони Мансур / З.Х. Гайбуллаева, **Г.Т. Насымов** // Вестник Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими – 2015. – №2 (30) – С. 47-53.
 13. Гайбуллаева, З.Х. Воздействие температуры на кинетику выщелачивания полиметаллических сульфидных концентратов месторождения Кони Мансур / З.Х. Гайбуллаева, **Г.Т. Насымов** // Вестник Таджикского Технического Университета, Серия: Инженерные исследования – 2016. – №2 (34) – С. 50-57.
 14. Гайбуллаева, З.Х. Применение линейной регрессии над данными технологического процесса / З.Х. Гайбуллаева, **Г.Т. Насымов** // Материалы VIII международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», Часть 2 – Душанбе, 3-4 ноября 2016. С. 11-13.
 15. Гайбуллаева, З.Х. Изучение физико-химических свойств галенитсодержащих концентратов месторождения Кони Мансур Таджикистана / З.Х. Гайбуллаева, **Г.Т. Насымов**, А. Рафиев, С.М. Махмадуллоева // Вестник Таджикского Национального Университета, Серия естественных наук - 2017. - №1/1 - С. 165-170.
 16. Гайбуллаева, З.Х. Кинетические исследования кислотного разложения галенитсодержащих концентратов месторождения Кони Мансур Таджикистана / З.Х. Гайбуллаева, **Г.Т. Насымов** // Вестник Таджикского Национального Университета, Серия естественных наук -2017. - №1/1 - С. 195-199.
 17. Гайбуллаева, З.Х. Гидрометаллургический способ переработки свинцовых полиметаллических концентратов / З.Х. Гайбуллаева, **Г.Т. Насымов**, С.М. Махмадуллоева // Материалы республиканской научно-практической конференции посвященной Посланию Основателя национального согласия и единства-Лидера нации, Президента Республики Таджикистан, уважаемого Эмомали Рахмона к Маджлиси Оли «Послание – Программа стабильного экономического и социального развития страны» - Душанбе, 7 февраля 2017. - С. 144-147.

18. Гайбуллаева, З.Х. Гидрометаллургическая переработка свинецсодержащих концентратов / З.Х. Гайбуллаева, **Г.Т. Насымов** // Материалы республиканской научно-теоретической конференции молодых ученых ТГУ «Миролюбивая школа Лидера нации – Путеводитель молодежи для процветающего настоящего и будущего» посвященной 20-летию Национального согласия и Года молодежи - Душанбе, 18-19 мая 2017. - С. 89-92.
19. Гайбуллаева, З.Х. Извлечение свинца из концентратов месторождения Кони Мансур малоэнергоемким способом / З.Х. Гайбуллаева, **Г.Т. Насымов** // Материалы научно-практического семинара посвященной 100-летию НИТУ «МИСиС», «Наука-Производству» - Турсунзаде, 26-27 декабря 2017. - С. 25-28.
20. **Nasymov, G.** Chemical, morphological, and kinetic study of lead extraction from the Koni Mansur polymetallic deposit / **G. Nasymov**, Z. Gaibullaeva, H. Ay, A. Smirnova // Hydrometallurgy – 2019.– vol.183 – P. 159-165.